

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 551.794

doi: 10.26907/2542-064X.2021.3.514-526

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОСНОВА ИНДИКАЦИИ ИЗМЕНЕНИЯ КЛИМАТА ПО ГОЛОЦЕНОВЫМ ДОННЫМ ОТЛОЖЕНИЯМ ОЗЕРА БАННОЕ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

А.Р. Юсупова, Н.Г. Нургалиева

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Геохимическое изучение элементного химического состава осадков из пятиметровой керновой колонки донных отложений озера Банное (Южный Урал) по данным рентгенофлуоресцентного анализа позволило установить принадлежность всех изученных образцов к единой геохимической фации тонкозернистых образований. Проведен статистический анализ связей показателя химической изменчивости (CIA) с геохимическими показателями, индицирующими факторы питающей провинции (Zr/Ti), размера зерен (Al/Si), рециклинга и сортировки (ICV), К-метасоматоза (диаграмма A–CN–K). На этой основе для осадков изучаемого озера установлена целесообразность определения $CIA_{\text{кор}}$ и пригодность этого показателя как прокси климатических условий осадконакопления в голоцене, характеризующихся выраженным трендом потепления в интервале от пребореальной до субатлантической стадии.

Ключевые слова: показатели химической изменчивости, CIA, голоцен, озерные отложения, климат

Введение

В настоящее время проводятся исследования донных осадочных отложений малых озер на территории Южного Урала (например, обзорная работа [1]), в которых производится выбор тех или иных геохимических показателей климата по соотношениям содержаний резидюатов, гидролизатов и карбонатов, в большей или меньшей степени указывающим на процесс химического выветривания пород питающей провинции и водосборных территорий. Интенсивность химического выветривания возрастает в условиях теплого и влажного климата, и наоборот. Поэтому показатели, в которых рассматриваются соотношения содержаний оксидов Al, K, Na, Ca и ряда других литофильных, а также сидерофильных элементов, чувствительных к процессам гидролиза, окисления и растворения, оказываются информативными для палеоклиматических реконструкций истории осадочных отложений [2–7].

Одним из таких показателей, широко используемых в геохимии терригенных отложений, является индекс химической изменчивости CIA (Chemical Index of Alteration), который вычисляется по следующей формуле:

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \cdot 100, \quad (1)$$

где в молярных пропорциях представлены литофильные элементы в окисной форме, CaO^* – содержание CaO в силикатах, определяемое по методике [8]:

$$\text{CaO}^* = \min(\text{CaO} - 10/3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5, \text{Na}_2\text{O}).$$

Показатель CIA зависит от множества факторов, таких как питающая провинция, размер зерен, осадочный рециклинг и сортировка осадочного материала, а также K-метасоматоз [3–5, 9, 10]. Показатель CIA можно использовать как прокси¹ климата при ничтожном влиянии указанных факторов, проверка которого проводится по характеру связей CIA со следующими показателями.

1. Zr/Ti (индикация влияния питающей провинции) [6, 9].
2. Al/Si (индикация влияния размера зерен) [11].
3. Индексы ICV [12] и WIP [13] (индикация влияния рециклинга и сортировки).

Индекс изменчивости ICV (Index of Compositional Variability) определяется по формуле [12]

$$\text{ICV} = [\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{TiO}_2] / \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (2)$$

где оксиды сидерофильных и литофильных элементов представляются в молярных пропорциях; высокие значения ICV (> 1) указывают на то, что изучаемые отложения – продукты первичного цикла от эрозии до седиментации [12].

Индекс выветривания Паркера WIP (Weathering Index of Parker) определяется по формуле [13]

$$\text{WIP} = [(2\text{Na}_2\text{O}/0.35) + (\text{MgO}/0.9) + (2\text{K}_2\text{O}/0.25) + (\text{Ca}^*\text{O}/0.7)] \cdot 100. \quad (3)$$

Обратная связь показателей CIA и WIP дополнительно указывает на значение показателя CIA как прокси климата [14].

4. Для индикации K-метасоматоза используется диаграмма A–CN–K [2, 4, 5]. При K-метасоматозе значения CIA выстраиваются по линии, не параллельной A–CN [2, 8]. В этом случае производится поправка на дополнительный привнос K по формуле [14]

$$\text{K}_2\text{O}_{\text{согг}} = [mA + m(C^* + N)] / (1 - m), \quad (4)$$

где A – молярные значения Al_2O_3 , C^* – CaO^* , N – Na_2O ; $m = K / (A + C^* + N + K)$ рассчитывается для родительского материала (здесь взят состав верхней континентальной коры). С учетом $\text{K}_2\text{O}_{\text{согг}}$ вычисляется

$$\text{CIA}_{\text{согг}} = [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}_{\text{согг}})] \cdot 100. \quad (5)$$

Дополнительно для оценки фактора привноса калия в процессе диагенеза привлекаются такие показатели, как индекс изменения плагиоклазов PIA (Plagioclase Index of Alteration) [3] и индекс химического выветривания CIW (Chemical Index of Weathering) [15], которые определяются в молярных пропорциях по формулам:

$$\text{PIA} = (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) \cdot 100 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}), \quad (6)$$

¹ Прокси – показатель-посредник.

$$CIW = Al_2O_3 \cdot 100 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O), \quad (7)$$

где CaO^* обозначает содержание CaO в силикатной фракции, как и для показателя $CIА$.

В настоящей работе впервые проводится оценка показателя $CIА$ как прокси климата голоцена по донным отложениям оз. Банное (Южный Урал), что позволит уточнить представления об условиях озерного осадконакопления на изучаемой территории [1].

1. Объект исследований

Объектом исследований послужила керновая колонка № 3 длиной ~510 см, отобранная из донных отложений оз. Банное в 2019 г., координаты точки отбора колонки ($53^{\circ}35'22.36''$ с. ш; $58^{\circ}37'28.22''$ в. д.) [16].

Озеро Банное ($53^{\circ}35'48.13''$ с. ш. $58^{\circ}37'47.28''$ в. д.) расположено на территории Южного Урала, в пределах Республики Башкортостан (рис. 1). В структурно-фациальном отношении озеро относится к Зауралтауской структурно-фациальной зоне [17]. Размеры оз. Банное: площадь – 7.7 км²; длина – 4170 м, средняя ширина – 1880 м; максимальная глубина – 28 м, средняя глубина – 10.6 м, объем воды – 81.7 млн м³, площадь водосбора – 36.3 км² [16]. Вода в озере пресная, натриево-магнииево-содового типа. Берега крутые, местами обрывистые, на западе пологие. Питание смешанное, преимущественно поверхностное. Из оз. Банное вытекает р. Янгелька (правый приток р. Урал).

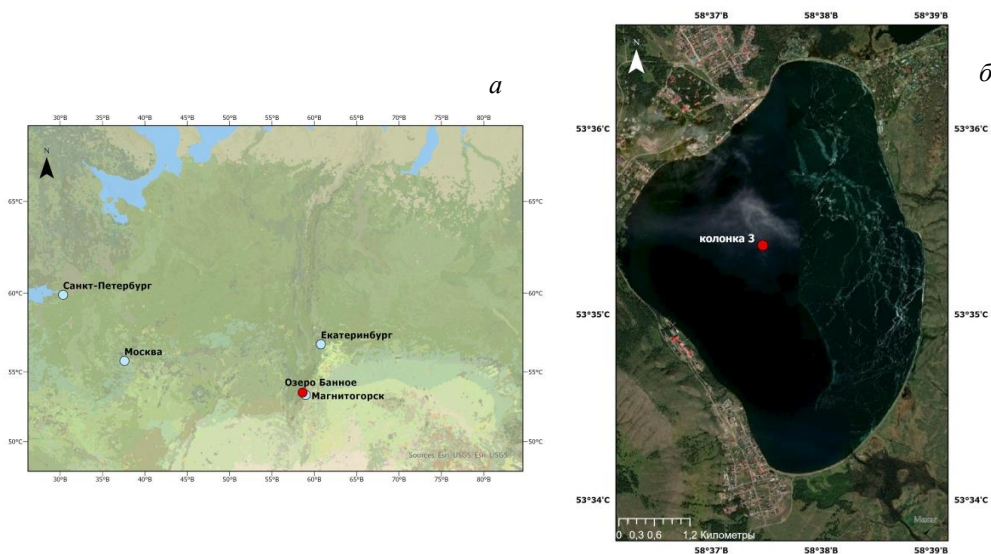


Рис. 1. Местоположение оз. Банное: *а*) схема расположения (обозначено красной точкой); *б*) расположение точки отбора керновой колонки № 3 (красная точка)

В литологическом отношении колонка сложена снизу вверх глиной серо-голубой с обломками раковинного материала (интервал 508–466 см, толщина 42 см) и иловыми отложениями от темно-зеленого до серо-зеленого цвета (интервал 466–0 см, толщина 466 см).

По данным радиоуглеродного датирования изучаемая колонка содержит геологическую летопись в интервале последних ~13 тыс. лет [16].

Элементный состав изучен по 51 образцу, равномерно отобранному по всей длине колонки [16].

2. Методы исследований

Элементный состав образцов определялся с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия) в соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра [16–18]. Спектрометр оснащен родиевой рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт и позволяет определять элементный состав твердых, порошкообразных и жидких образцов в диапазоне от В до U в вакууме или атмосфере гелия. Образец доводился до достижения необходимых размеров частиц менее 10 мкм. Навеску образца 0.5 г помещали в керамический тигель и прокаливали при 1100 °С в течение 2 ч для определения потерь при прокаливании (ППК). Другую навеску исследуемого образца массой 4 г взвешивали на аналитических весах с точностью 100 мкг, смешивали с органическим воском и прессовали на подложке из борной кислоты с усилием в 300 кН. Полученную таблетку помещали в спектрометр и анализировали с помощью алгоритма GEO-QUANT, входящего в состав программного обеспечения спектрометра Bruker Spectra Plus. Точность измерения 3% и 20% при содержаниях элементов в породе составила не менее 1% и менее 1% соответственно [17, 18].

Для оценки литохимической однородности выборок образцов использована геохимическая классификация по [20] (рис. 2).

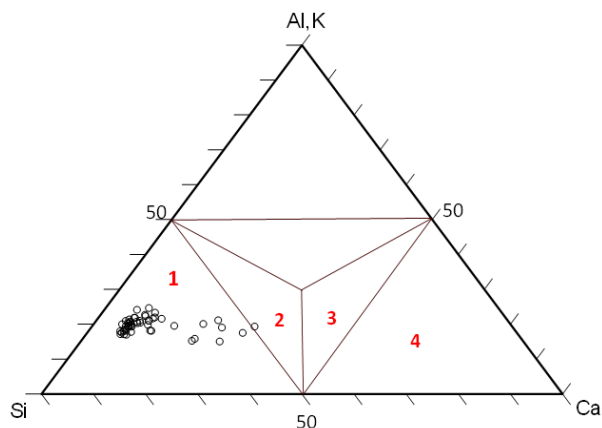


Рис. 2. Положение изучаемых образцов в геохимической классификации по [20]. Области геохимических классов обозначены цифрами 1–4. Кружками отмечены образцы керновой колонки № 3 оз. Банное

Треугольная диаграмма в этой классификации является довольно удобной оценочной системой литофильных элементов для классификации терригенных пород (в том числе тонкозернистых), поскольку в ней используется соотношение резидюатов (представлено содержанием Si); гидролизатов (представлено содержанием Al, K) и карбонатов (представлено содержанием Ca) [20–22].

В качестве статистических методов использовались получение элементарных статистических величин (таких как минимальное значение, максимальное значение, среднее значение, стандартное отклонение, число наблюдений) и регрессионный анализ с контролем уровня значимости полученных коэффициентов аппроксимации.

3. Результаты и их обсуждение

Согласно геохимической классификации (рис. 2) образцы представляют однородную выборку: они принадлежат к кремниевой глинистой геохимической фации (на рис. 2 – класс 1: содержание Si > 50%, суммарное содержание Al и K менее 50%, содержание общего Ca < 50%) [20], что позволяет с уверенностью анализировать пригодность CIA для оценки интенсивности химического выветривания и климатических изменений по изучаемым отложениям [2–7].

В табл. 1 представлены элементарные статистические характеристики измеренных и расчетных геохимических показателей.

Табл. 1

Элементарные статистические характеристики геохимических показателей

Компоненты и петрохимические модули	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Стандартное отклонение	Число образцов
Компоненты, мас. %					
SiO ₂	36.36	50.29	43.15	2.94	51
TiO ₂	0.32	0.59	0.43	0.07	51
Al ₂ O ₃	6.53	12.29	9.36	1.38	51
Fe ₂ O ₃	4.75	7.18	5.87	0.63	51
MnO	0.09	0.24	0.12	0.03	51
MgO	1.43	2.83	2.19	0.38	51
CaO	2.25	15.03	4.58	3.31	51
Na ₂ O	0.46	1.02	0.78	0.15	51
K ₂ O	0.70	1.60	1.00	0.22	51
P ₂ O ₅	0.13	0.25	0.17	0.03	51
ZrO ₂	0.004	0.013	0.007	0.002	51
ППП	19.88	42.76	30.26	5.42	51
Сумма	96.95	98.83	97.94	0.44	51
Геохимические отношения					
CIA	68.53	75.69	71.39	1.67	51
CIA _{corr}	74.10	82.22	77.68	1.69	51
CIW	74.18	82.32	77.77	1.69	51
PIA	71.86	80.62	75.58	1.88	51
ICV	1.66	4.35	2.22	0.67	51
Zr/Ti	0.014	0.045	0.020	0.005	51
Al/Si	0.19	0.33	0.25	0.03	51

Индикатор влияния питающей провинции Zr/Ti характеризуется довольно стабильными значениями (среднее значение равно 0.02 при стандартном отклонении 0.005), за исключением верхней части разреза (обр. 519, глубина 38 см),

и не коррелирует с показателем CIA (рис. 3, а) ($R^2 = 0.01$, $n = 51$). Таким образом, влияние фактора питающей провинции на CIA ограничено [6, 9].

Влияние размера зерен на показатель CIA можно оценить через связь с отношением Al/Si. На рис. 3, б видно, что эта связь слабо отрицательная ($R^2 = 0.26$, $n = 51$), что, в свою очередь, указывает на ограниченное влияние размера зерен на значения CIA [11].

Некоторые образцы отличаются повышенными содержаниями CaO из-за присутствия карбонатной фракции, но слабая отрицательная связь между содержаниями CaO и значениями CIA ($R^2 = 0.14$, $n = 51$) (рис. 3, в) свидетельствует об ограниченном влиянии карбонатной фракции на CIA, которое нивелируется использованием CaO*.

Высокие значения $ICV > 1$ во всех образцах (от 1.66 до 4.35 со средним 2.23 и стандартным отклонением 0.67, число образцов 51 (табл. 1)) указывают, что изучаемые отложения являются продуктом первичного сноса (первичного цикла осадконакопления от эрозии до седиментации), то есть влияние рециклинга и сортировки осадочного материала на значения CIA ничтожно. Это дополнительно подтверждается обратной линейной связью между CIA и WIP с $R^2 = 0.48$ (рис. 3, з) [14].

Установлены тесные прямые связи между CIA и показателями PIA и CIW (табл. 1) с $R^2 = 0.88$ и $R^2 = 0.95$ соответственно (величины R^2 являются значимыми при их абсолютном значении не менее 0.31), что свидетельствует об информативности показателя CIA для установления интенсивности химического выветривания [3, 15].

На диаграмме A–CN–K (рис. 3, д) наблюдается наклон тренда выборки к вершине K [24], а связь между CIA и K_2O (рис. 3, е) слабо отрицательная с $R^2 = 0.31$, поэтому согласно [2, 8, 25] можно утверждать, что эффект K-метасоматоза необходимо учитывать по формуле (5). Средняя разница значений CIA_{corr} и CIA составляет 6.29 (табл. 1).

Таким образом, на основе индикационных графиков (рис. 3) устанавливается целесообразность определения CIA_{corr} и пригодность этого показателя для оценки интенсивности химического выветривания и интерпретации на этой основе климатических изменений.

На рис. 4 показаны вариации значений CIA_{corr} по разрезу колонки № 3, в табл. 2 – значения CIA_{corr} по климатическим стадиям. В работе [2] для тонкозернистых отложений значения CIA = 50–70 обозначают холодный и/или сухой климат, 70–80 – теплый и влажный климат, а 80–100 – жаркий и влажный климат.

Значения CIA_{corr} изменяются в пределах 74.1–82.2 со средним значением 77.7. Такие полученные значения позволяют сделать вывод о том, что изучаемые отложения формировались в условиях тренда потепления и увлажнения климата, что подтверждает представления о региональных климатических условиях озерного осадконакопления Южного Урала по сводке [1]. Более интенсивная химическая изменчивость отмечается для суббореальной и субатлантической стадий (средние значения CIA_{corr} составляют 78.4 и 78.9 соответственно) по сравнению с предшествующими стадиями с меньшими средними значениями CIA_{corr} (табл. 2, рис. 4).

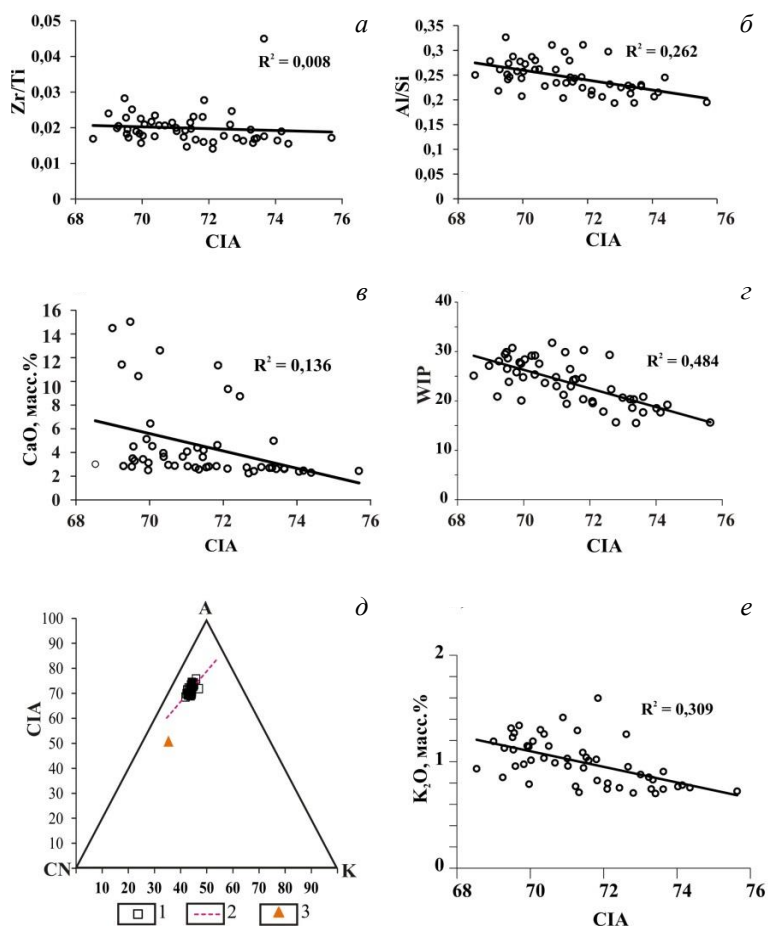


Рис. 3. Индикационные графики для выборки образцов из донных отложений (оз. Банное) (на рис. *a-g*, *e* образцы обозначены кружочками): *a*) (CIA, Zr/Ti); *б*) (CIA, Al/Si); *в*) (CIA, CaO); *г*) (CIA, WIP); *д*) (CIA, A–CN–K): 1 – образцы из отложений оз. Банное, 2 – тренд выборки данных оз. Банное, 3 – положение точки UCC (upper continental crust – верхняя континентальная кора) по [24]; *е*) (CIA, K₂O). На всех графиках величины R² являются значимыми при их абсолютном значении не менее 0.31

Табл. 2

Значения CIA_{сорт} по климатическим стадиям

Климатическая стадия	Минимальное	Максимальное	Среднее	Число наблюдений
Субатлантическая (SA)	75.8	80.5	78.9	8
(Суббореальная) SB	75.3	82.2	78.4	16
(Атлантическая) AT	74.1	79.1	76.7	17
(Бореальная) BO	75.8	80.7	77.6	6
(Пребореальная) PB	76.0	76.7	76.3	2

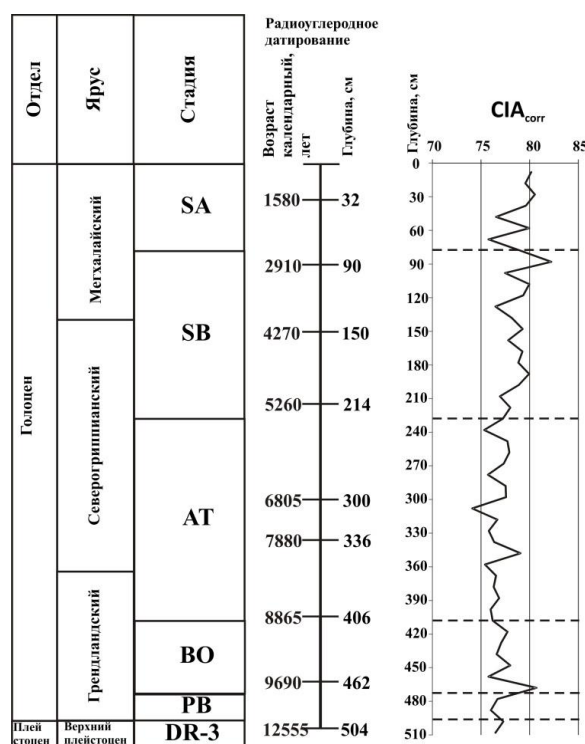


Рис. 4. Вариации CIA_{corr} по разрезу колонки № 3 оз. Банное. Климатические стадии по [26–29]: DR-3 – поздний дриас, PB – пребореальная, BO – бореальная, AT – атлантическая, SB – суббореальная, SA – субатлантическая. Данные радиоуглеродного датирования по [16]

Заключение

В результате проведенных исследований донных отложений оз. Банное с применением индикационных графиков зависимостей между различными геохимическими показателями, учитывающими множество факторов (питающая провинция, размер зерен, рециклинг и сортировка, К-метасоматоз), установлена целесообразность использования показателя CIA_{corr} для оценки климата в голоцене. По полученным данным (значения CIA_{corr} изменяются от 74.1 до 82.2) климат в изучаемую эпоху интерпретируется как теплый и влажный с выраженным трендом потепления от пребореальной стадии до субатлантической стадии.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90058, часть работ выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета», а также за счет средств субсидии, выделенной КФУ для выполнения государственного задания № 671-2020-0049 в сфере научной деятельности.

Литература

1. Масленникова А.В., Удачин В.Н., Дерягин В.В. Палеоэкология и геохимия озерной седиментации голоцена Урала. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. – 136 с.

2. *Nesbitt H.W., Young G.M.* Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // *Nature*. – 1982. – V. 299. – P. 715–717. – doi: 10.1038/299715a0.
3. *Fedo C.M., Nesbitt H.W., Young G.* Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance // *Geology*. – 1995. – V. 23, No 10. – P. 921–924. – doi: 10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2.
4. *Yan D.T., Chen D.Z., Wang Q.C., Wang J.G.* Large-scale climatic fluctuations in the latest Ordovician on the Yangtze block, South China // *Geology*. – 2010. – V. 38, No 7. – P. 599–602. – doi: 10.1130/G30961.1.
5. *Roy D.K., Roser B.P.* Climatic control on the composition of Carboniferous-Permian Gondwana sediments, Khalaspir basin, Bangladesh // *Gondwana Res.* – 2013. – V. 23, No 3. – P. 1163–1171. – doi: 10.1016/j.gr.2012.07.006.
6. *Yang J.H., Cawood P.A., Du Y.S., Feng B., Yan J.X.* Global continental weathering trends across the Early Permian glacial to postglacial transition: Correlating high- and low-paleoaltitude sedimentary records // *Geology*. – 2014. – V. 42, No 10. – P. 835–838. – doi: 10.1130/G35892.1.
7. *Hessler A., Zhang J., Covault J.A., Ambrose W.A.* Continental weathering coupled to Paleogene climate changes in North America // *Geology*. – 2017. – V. 45, No 10. – P. 911–914. – doi: 10.1130/G39245.1.
8. *McLennan S.M.* Weathering and global denudation // *J. Geol.* – 1993. – V. 101, No 2. – P. 295–303. – doi: 10.1086/648222.
9. *Harnois L.* The CIW index: A new chemical index of weathering // *Sediment. Geol.* – 1988. – V. 55, No 3–4. – P. 319–322. – doi: 10.1016/0037-0738(88)90137-6.
10. *Scheffler K., Hoernes S., Schwark L.* Global changes during Carboniferous–Permian glaciation of Gondwana: Linking polar and equatorial climate evolution by geochemical proxies // *Geology*. – 2003. – V. 31, No 7. – P. 605–608. – doi: 10.1130/0091-7613(2003)031<0605:GCDCGO>2.0.CO;2.
11. *Минюк П.С., Борходоев В.Я.* Геохимические индикаторы седиментационных и постседиментационных событий в озерах Северо-Востока России // *Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории: Материалы VII Всерос. литол. совещания.* – Новосибирск ИНГГ СО РАН, 2013. – Т. II. – С. 282–285.
12. *Lupker M., France-Lanord C., Galy V., Lave J.* Increasing chemical weathering in the Himalayan system since the Last Glacial Maximum // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2013. – V. 365. – P. 243–252. – doi: 10.1016/j.epsl.2013.01.038.
13. *Parker A.* An index of weathering for silicate rocks // *Geol. Mag.* – 1970. – V. 107, No 6. – P. 501–504. – doi: 10.1017/S0016756800058581.
14. *Cox R., Lowe D.R., Cullers R.L.* The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1995. – V. 59, No 14. – P. 2919–2940. – doi: 10.1016/0016-7037(95)00185-9.
15. *Xu G., Feng Q., Deconinck J.F., Shen J., Zhao T., Young A.L.* High-resolution clay mineral and major elemental characterization of a Permian-Triassic terrestrial succession in southwestern China: Diagenetic and paleoclimatic/paleoenvironmental significance // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* – 2017. – V. 481. – P. 77–93. – doi: 10.1016/j.palaeo.2017.05.027.
16. *Yusupova A., Kuzina D., Batalin G., Gareev B., Nourgalieva N.* First geochemical data on lacustrine sediments, Lake Bannoe (Bannoe), Southern Urals // *Proc. 4th Kazan*

- Golovkinsky Stratigr. Meet. 2020 “Sedimentary Earth Systems: Stratigraphy, Geochronology, Petroleum Resources”. – Filodiritto Ed., 2020. – P. 292–297.
17. Данукалова Г.А., Осипова Е.М., Яковлев А.Г. Характеристика горизонтов нижнего неоплейстоцена (Южное Предуралье) // Геологический сборник. № 11. Информационные материалы. – Уфа: Дизайн Пресс, 2014. – С. 75–83.
 18. Measuring unknown samples // GEO-QUANT M for S8 TIGER User Manual. – Karlsruhe, Germany: Bruker AXS GmbH, 2014. – P. 20–24.
 19. Sample analysis // GEO-QUANT T for S8 TIGER User Manual. – Karlsruhe, Germany: Bruker AXS GmbH, 2013. – P. 2–4.
 20. Baumgardner R.W., Hamlin H.S., Rowe H.D. High-resolution core studies of Wolfcamp/Leonard basinal facies, southern Midland Basin, Texas // Proc. SWS AAPG Meet., May 2014. – Texas: Am. Assoc. Pet. Geol., 2014. – Search and Discovery Art. No 10607.
 21. Rankama K., Sahama Th.G. Geochemistry. – Chicago: Univ. of Chicago Press, 1950. – 912 p.
 22. Goldschmidt V.M. Geochemistry. – Oxford: Clarendon Press, 1954. – 730 p.
 23. Холодов В.Н. Основной закон геохимии осадочного процесса – фазовая дифференциация вещества // Труды Геол. ин-та РАН. – 2006. – № 574. – С. 42–64.
 24. Fu X., Wang J., Song C., Wang Z., Zeng S., Wang D. The Permian-Triassic transition in ocean island setting: Environmental disturbances and new high-resolution carbon-isotope record from the Qiangtang Basin, NW China // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. – 2019. – V. 522. – P. 40–51. – doi: 10.1016/j.palaeo.2019.03.012.
 25. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.) Treatise on Geochemistry. – Pergamon, 2003. – V. 3. – P. 1–64. – doi: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4.
 26. Blytt A.G. Forsøg til en Theorie om Indvandringen af Norges Flora under vexlende regnfulde og tørre Tider // Nyt Magazin for Naturvidenskaberne. – 1876. – Bd. 21, H. 4. – S. 279–362.
 27. Blytt A.G. Essay on the Immigration of the Norwegian Flora during the Alternating Rainy and Dry Period. – Christiania: Alb. Cammermayer, 1876. – 89 p.
 28. Sernander R. Studier öfver den Götländska vegetationens utvecklingshistoria: Akad. afh. – Uppsala: Nya Tidnings Aktie-Bolags Tr., 1894. – 112 s.
 29. Ravazzi C. An overview of the Quaternary continental stratigraphic units based on biological and climatic events in Italy // Ital. J. Quat. Sci. – 2003. – V. 16. – P. 11–18.

Поступила в редакцию
08.08.2021

Юсупова Анастасия Рафаиловна, аспирант кафедры геофизики и геоинформационных технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: yusupovaanast095@gmail.com

Нурғалиева Нурия Гавазовна, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геологии нефти и газа

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: nouria.nourgalieva@kpfu.ru

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2021.3.514-526

**Geochemical Basis of Climate Change Indication
in the Holocene Sediments of Lake Bannoe (Southern Urals, Russia)**

A.R. Yusupova*, N.G. Nourgalieva**

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: *yusupovaanast095@gmail.com, **nouria.nourgalieva@kpfu.ru

Received August 8, 2021

Abstract

The study aims to investigate the geochemical characteristics of lake sediments in order to identify geochemical proxies that reflect climatic changes during lacustrine sedimentation. Finding and substantiating such geochemical indicators is relevant for lake sediments that are sensitive to climatic variations.

The paper presents the results of the analysis of the suitability of the chemical variability index CIA for detecting climate changes in the sediments of Lake Bannoe (Southern Urals) during the Holocene. The radiocarbon dating showed that the lake age is ~ 13 ka cal. The data on the elemental composition of the 5-m core of lake sediments were considered; the data were obtained by the X-ray fluorescence (XRF) analysis.

Based on the ratio of residual, hydrolysate, and carbonate components, it was established that all measured samples belong to a single geochemical facies of siliceous clastic sediments.

The analysis of the CIA relationships with indicators characterizing the provenance (Zr/Ti), grain size (Al/Si), recycling and sorting (ICV), K-metasomatism (A–CN–K diagram) made it possible to determine the suitability of the CIA indicator as a proxy for the intensity of chemical weathering and climatic variations in the lake sediments during the Holocene. The CIA values after correction for K-metasomatism are set in the range of ~ 74–82 with an average of ~ 78, thereby testifying that the climate of the studied epoch was warm and humid with a pronounced warming trend from the Preboreal stage to the Subatlantic stage.

The results of the study contribute to further development of ideas about the lacustrine sedimentation in the territory of the Southern Urals.

Keywords: indicators of chemical variability, Holocene, lake sediments, climate

Acknowledgments. The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 20-35-90058) and funded in part by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program, as well as the subsidy allocated to Kazan Federal University for state assignment no. 671-2020-0049 in the sphere of scientific activities.

Figure Captions

- Fig. 1. Location of Lake Bannoe: *a*) map position (shown with the red dot); *b*) location of core no. 3 (red dot).
- Fig. 2. Position of samples in the geochemical classification according to [20]. Areas of geochemical classes are numbered 1–4. Samples of core no. 3 of Lake Bannoe are marked as circles.
- Fig. 3. Indicator plots of Lake Bannoe sediments (*a–d, f* – the samples are indicated by circles): relations of CIA with *a*) Zr/Ti; *b*) Al/Si; *c*) CaO; *d*) WIP; *e*) A–CN–K: 1 – samples of Lake Bannoe sediments, 2 – trend of data sampling from Lake Bannoe, 3 – position of the UCC point (upper continental crust) according to [24]; *f*) relation of CIA with K₂O. The R² values are significant if they are not less than 0.31.

Fig. 4. CIA_{corr} variations along the section of core no. 3 of Lake Bannoe. Climatic stages according to [26–29]: DR-3 – Younger Dryas, PB – preboreal, BO – boreal, AT – Atlantic, SB – subboreal, SA – subatlantic. Radiocarbon dating according to [16].

References

1. Maslennikova A.V., Udachin V.N., Deryagin V.V. *Paleoekologiya i geokhimiya ozernoi sedimentatsii golotsena Urala* [Paleoecology and Geochemistry of the Lacustrine Sedimentation in the Urals]. Yekaterinburg, RIO Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2014. 136 p. (In Russian)
2. Nesbitt H.W., Young G.M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 1982, vol. 299, pp. 715–717. doi: 10.1038/299715a0.
3. Fedo C.M., Nesbitt H.W., Young G. Unraveling the effects of potassium metasomatism in edimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 1995, vol. 23, no. 10, pp. 921–924. doi: 10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2.
4. Yan D.T., Chen D.Z., Wang Q.C., Wang J.G. Large-scale climatic fluctuations in the latest Ordovician on the Yangtze block, South China. *Geology*, 2010, vol. 38, no. 7, pp. 599–602. doi: 10.1130/G30961.1.
5. Roy D.K., Roser B.P. Climatic control on the composition of Carboniferous-Permian Gondwana sediments, Khalaspir basin, Bangladesh. *Gondwana Res.*, 2013, vol. 23, no. 3, pp. 1163–1171. doi: 10.1016/j.gr.2012.07.006.
6. Yang J.H., Cawood P.A., Du Y.S., Feng B., Yan J.X. Global continental weathering trends across the Early Permian glacial to postglacial transition: Correlating high- and low-paleoaltitude sedimentary records. *Geology*, 2014, vol. 42, no. 10, pp. 835–838. doi: 10.1130/G35892.1.
7. Hessler A., Zhang J., Covault J.A., Ambrose W.A. Continental weathering coupled to Paleogene climate changes in North America. *Geology*, 2017, vol. 45, no. 10, pp. 911–914. doi: 10.1130/G39245.1.
8. McLennan S.M. Weathering and global denudation. *J. Geol.*, 1993, vol. 101, no. 2, pp. 295–303. doi: 10.1086/648222.
9. Harnois L. The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sediment. Geol.*, 1988, vol. 55, nos. 3–4, pp. 319–322. doi: 10.1016/0037-0738(88)90137-6.
10. Scheffler K., Hoernes S., Schwark L. Global changes during Carboniferous–Permian glaciation of Gondwana: Linking polar and equatorial climate evolution by geochemical proxies. *Geology*, 2003, vol. 31, no. 7, pp. 605–608. doi: 10.1130/0091-7613(2003)031<0605:GCDCGO>2.0.CO;2.
11. Minyuk P.S., Borkhodoev V.Ya. Geochemical indicators of sedimentation and post-sedimentation events in the lakes of the Northeast of Russia. *Osadochnye basseiny, sedimentatsionnye i postsedimentatsionnye protsessy v geologicheskoi istorii: Materialy VII Vseros. litol. soveshchaniya* [Sedimentary Basins, Sedimentation and Post-Sedimentation Processes in the Geological History: Proc. VII All-Russ. Lithol. Conf.]. Novosibirsk, INGG Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2013, vol. II, pp. 282–285. (In Russian)
12. Lupker M., France-Lanord C., Galy V., Lave J. Increasing chemical weathering in the Himalayan system since the Last Glacial Maximum. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013, vol. 365, pp. 243–252. doi: 10.1016/j.epsl.2013.01.038.
13. Parker A. An index of weathering for silicate rocks. *Geol. Mag.*, 1970, vol. 107, no. 6, pp. 501–504. doi: 10.1017/S0016756800058581.
14. Cox R., Lowe D.R., Cullers R.L. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, vol. 59, no. 14, pp. 2919–2940. doi: 10.1016/0016-7037(95)00185-9.
15. Xu G., Feng Q., Deconinck J.F., Shen J., Zhao T., Young A.L. High-resolution clay mineral and major elemental characterization of a Permian-Triassic terrestrial succession in southwestern China: Diagenetic and paleoclimatic/paleoenvironmental significance. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2017, vol. 481, pp. 77–93. doi: 10.1016/j.palaeo.2017.05.027.
16. Yusupova A., Kuzina D., Batalin G., Gareev B., Nourgalieva N. First geochemical data on lacustrine sediments, Lake Bannoe (Bannoe), Southern Urals. *Proc. 4th Kazan Golovinsky Stratigr. Meet. 2020 “Sedimentary Earth Systems: Stratigraphy, Geochronology, Petroleum Resources”*. Filodiritto Ed., 2020, pp. 292–297.

17. Danukalova G.A., Osipova E.M., Yakovlev A.G. Description of the Lower Neopleistocene horizons (Southern Cis-Urals). In: *Geologicheskii sbornik. Nomer 11. Informatsionnye materialy* [Geological Collection. No. 11. Information Materials]. Ufa, Dizain Press, 2014, pp. 75–83. (In Russian)
18. Measuring unknown samples. In: *GEO-QUANT M for S8 TIGER User Manual*. Karlsruhe, Germany, Bruker AXS GmbH, 2014, pp. 20–24.
19. Sample analysis. In: *GEO-QUANT T for S8 TIGER User Manual*. Karlsruhe, Germany, Bruker AXS GmbH, 2013, pp. 2–4.
20. Baumgardner R.W., Hamlin H.S., Rowe H.D. High-resolution core studies of Wolfcamp/Leonard basinal facies, southern Midland Basin, Texas. *Proc. SWS AAPG Meet., May 2014*. Texas, Am. Assoc. Pet. Geol., 2014, search and discovery art. no. 10607.
21. Rankama K., Sahama Th.G. *Geochemistry*. Chicago, Univ. of Chicago Press, 1950. 912 p.
22. Goldschmidt V.M. *Geochemistry*. Oxford, Clarendon Press, 1954. 730 p.
23. Kholodov V.N. Geochemistry of sedimentary process – phase differentiation of the matter. *Tr. Geol. Inst. Ross. Akad. Nauk*, 2006. vol. 574, pp. 42–64. (In Russian)
24. Fu X., Wang J., Song C., Wang Z., Zeng S., Wang D. The Permian-Triassic transition in ocean island setting: Environmental disturbances and new high-resolution carbon-isotope record from the Qiangtang Basin, NW China. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2019, vol. 522, pp. 40–51. doi: 10.1016/j.palaeo.2019.03.012.
25. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust. In: Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.) *Treatise on Geochemistry*. Vol. 3. Pergamon, 2003, pp. 1–64. doi: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4.
26. Blytt A.G. Forsøg til en Theorie om Indvandringen af Norges Flora under veksellende regnfulde og tørre Tider. *Nyt Magazin for Naturvidenskaberne*, 1876, Bd. 21, H. 4, S. 279–362. (In Danish)
27. Blytt A.G. *Essay on the Immigration of the Norwegian Flora during the Alternating Rainy and Dry Period*. Christiania, Alb. Cammermeyer, 1876. 89 p.
28. Sernander R. *Studier öfver den Götländska vegetationens utvecklingshistora*. Akad. afh. Uppsala, Nya Tidnings Aktie-Bolags Tr., 1894. 112 s. (In Swedish)
29. Ravazzi C. An overview of the Quaternary continental stratigraphic units based on biological and climatic events in Italy. *Ital. J. Quat. Sci.*, 2003, vol. 16, pp. 11–18.

Для цитирования: Юсупова А.П., Нурғалиева Н.Г. Геохимическая основа индикации изменения климата по голоценовым донным отложениям озера Банное (Южный Урал) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2021. – Т. 163, кн. 3. – С. 514–526. – doi: 10.26907/2542-064X.2021.3.514-526.

For citation: Yusupova A.R., Nourgalieva N.G. Geochemical basis of climate change indication in the Holocene sediments of Lake Bannoe (Southern Urals, Russia). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2021, vol. 163, no. 3, pp. 514–526. doi: 10.26907/2542-064X.2021.3.514-526. (In Russian)